

На правах рукописи

Зверев Владимир Сергеевич

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ  
ДИФФУЗИИ С ФРОНТАЛЬНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЕЙ**

05.13.18 – математическое моделирование, численные методы и комплексы программ

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург 2013

Работа выполнена на кафедре математической физики ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
профессор Иванов Алексей Олегович.

Официальные оппоненты: Короткий Александр Илларионович,  
доктор физико-математических наук,  
профессор, ФГБУН Институт математики  
и механики им. Н.Н. Красовского УрО РАН,  
заведующий отделом прикладных задач;

Селезнев Владимир Дмитриевич,  
доктор физико-математических наук,  
профессор, ФГАОУ ВПО «Уральский  
федеральный университет им. первого  
Президента России Б.Н.Ельцина»,  
заведующий кафедрой технической физики.

Ведущая организация: ФГБУН Институт механики сплошных сред  
УрО РАН, г. Пермь.

Защита состоится 15 мая 2013 года в 13:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.25 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» по адресу: 620000, г. Екатеринбург, проспект Ленина, 51, зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина».

Автореферат разослан “\_\_\_” апреля 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук,  
профессор

В. Г. Пименов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Плёночные технологии на сегодняшний день применяются для решения широкого круга инженерных задач. Они легли в основу создания элементов интегральной оптики. Тонкоплёночные материалы используются в полупроводниковых устройствах, в интегральных схемах, в солнечных батареях, жидкокристаллических дисплеях, магнитооптической памяти, в различных электрооптических покрытиях, в компьютерных чипах, в литографии, в микроэлектромеханических системах, в многослойных конденсаторах. В строительной индустрии тонкоплёночные покрытия используются в качестве светоперераспределяющих фильтров, задерживающих жёсткую часть спектра ультрафиолетового излучения. Искусственные плёночные покрытия формируются на различных материалах с целью предотвращения коррозии, улучшения внешнего вида и много другого [1].

В связи с востребованностью плёнок, существует большое количество методов их получения [2]. Один из подходов создания плёночных материалов экспериментально изучался в работах А.Я. Неймана и его коллег [3–7]. Он основан на самопроизвольном твердофазном распространении одного вещества по поверхности другого, которое сопровождается при этом химическим взаимодействием. Была экспериментально изучена зависимость характеристик процесса от температуры, пористости, магнитных полей, а также геометрии расположения твердых реагентов. Процесс быстрой поверхностной диффузии, сопровождающейся химической взаимодействием, получил название поверхностной реакционной диффузии (ПРД). В ходе исследования [3–7] было обнаружено несколько явлений. Наиболее важным наблюдением оказалось следующее: с течением времени скорость распространения слоя, вступившего в реакцию, резко замедляется и дальнейшее продвижение практически прекращается, что является весьма нетипичным поведением для диффузионных процессов. Существующие модели переноса вещества не дают корректного объяснения этой особенности.

Трудность моделирования поверхностной реакционной диффузии обусловлена тем, что процесс включает различные диффузионные потоки по поверхности, а также внутри объёма и сопровождается химическим взаимодействием. Движение фронта реакции с течением времени также вносит сложность в математическое описание и приводит к необходимости рассматривать задачу типа Стефана, что затрудняет поиск решения. Уравнения с неизвестной подвижной границей с математической точки зрения принципиально отличны от классических задач в частных производных параболического типа. Литература по задачам со свободными границами обширна. Вопросы существования и единственности решения рассматривались Л. И. Рубинштейном, С.

Л. Каменостской, А. Фридманом, А. М. Мейрмановым. В работах Б.М. Будака, А. Б. Успенского, Ф. П. Васильева, а также ряда других авторов предлагались и исследовались методы построения приближенного решения для некоторых типов задач Стефана. Однако, моделирование поверхностной реакционной диффузии приводит к системам нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных параболического типа, а подобные системы недостаточно исследованы.

**Основной целью работы** является построение и исследование математических моделей поверхностных, а также объемных диффузионных процессов с фронтальной химической реакцией. Необходимо разработать численные методы решения параболических уравнений типа Стефана, к которым приводит изучение поверхностной реакционной диффузии, и реализовать их в виде комплекса программ.

**Методы исследования**, примененные в настоящей работе, базируются на аналитических способах построения решений задач математической физики, заданных на областях, меняющихся с течением времени, а также на теории численных методов решения дифференциальных уравнений в частных производных.

**Научная новизна** В работе получены и выносятся на защиту следующие результаты:

- Развита математическая модель процессов поверхностной диффузии с химической реакцией фронтального типа. Получена возможность остановки роста длины слоя прореагировавшего вещества, которая зависит от интенсивности процессов оттока с поверхности, возгонки диффузанта и обратимости химического взаимодействия, а также их взаимного влияния.
- Разработаны и протестированы численные методы решения рассматриваемых в работе систем уравнений в частных производных, граничные условия которых заданы на меняющихся с течением времени областях.
- Создан комплекс программ, позволяющий проанализировать воздействие влияющих на изучаемое явление факторов, в зависимости от степени их интенсивности.

**Достоверность полученных результатов.** Полученные в диссертационной работе результаты являются достоверными, что подтверждается, во-первых, использованием проверенных теоретических подходов, и, во-вторых, достаточно хорошим согласием теоретических результатов, полученных с помощью аналитических подходов и методов численного моделирования, как между собой, так и с данными натурных экспериментов.

**Теоретическая и практическая ценность работы.** Построены теоретические модели поверхностной реакционной диффузии, впервые учитывающие влияющие на процесс факторы геометрии, обратимости химического взаимодействия и возгонки как в отдельности, так и в их совокупности. Объяснено экспериментальное различие, наблюдаемое в случае различной геометрии организации эксперимента. Автором построена математическая модель, показывающая, что причиной наблюдаемой стабилизации роста поверхностного слоя продукта реакции является комбинация явлений обратимости химического взаимодействия и возгонки реагента в окружающее пространство. Помимо этого, ценность работы заключается в том, что предложенные методы решения систем уравнений параболического типа с подвижной границей позволяет прогнозировать пространственно-временное распределение реагирующих веществ. Понимание причин стабилизации поверхностного слоя прореагировавшего вещества позволяет увеличить эффективность процесса получения тонкопленочных покрытий с физико-химическими свойствами, отличными от характеристик образца.

**Личный вклад.** Автор принимал активное участие в постановке задачи, самостоятельно получил асимптотические решения моделей поверхностной реакционной диффузии, разработал методы их численных решения. Им самостоятельно были проделаны все необходимые теоретические расчеты, сформулированы и доказаны утверждения об условиях сходимости используемых итерационных процедур. Автор выявил новые закономерности развития процесса поверхностной реакционной диффузии. Создал программный комплекс, позволяющий анализировать системы уравнений параболического типа, содержащие неизвестную подвижную границу. Основные положения и результаты, представленные в диссертационной работе, получены автором лично.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на 19-ой Международной научно-технической конференции «Прикладные задачи математики и механики» (Украина, Севастополь, 2011 г.), на Всероссийской научной конференции с международным участием «Математическое моделирование и краевые задачи» (Самара, 2010 г.), на Всероссийской конференции по математической и квантовой химии (Уфа, 2008 г.), на Всероссийской конференции молодых ученых «Неравновесные процессы в сплошных средах» (Пермь, 2009 г., 2010 г.), на 40-ой Региональной молодежной конференции «Проблемы теоретической и прикладной механики» (Екатеринбург, 2009 г.), а также на 41, 42, 43 Всероссийских молодежных школах-конференциях (Екатеринбург, 2010 г., 2011 г., 2012 г.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 14 научных работ, из

них 4 статьи в рецензируемых научных журналах, в том числе 3 статьи в журналах, входящих в список ВАК, 10 в сборниках научных трудов и тезисов докладов конференций, получено свидетельство о регистрации программы для ЭВМ. Список публикаций приведен в конце автореферата.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав основного содержания, заключения, списка цитируемой литературы и четырех приложений. Общий объем диссертации составляет 131 страница машинописного текста, она содержит 41 рисунок, 98 ссылок на литературные источники.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведена краткая ретроспектива исследований процессов массопереноса, обоснована актуальность исследования явления поверхностной реакционной диффузии, сформулированы цели работы, а также описана структура диссертации.

### Глава 1. Поверхностная реакционная диффузия

Первая глава носит обзорный характер. Она посвящена описанию поверхностной реакционной диффузии (ПРД) – комплексу физико-химических явлений, который заключается в твердофазном растекании одного вещества по поверхности другого в сопровождении химического взаимодействия.

В ходе экспериментальных исследований [3–7] было выявлено несколько специфических черт. Отметим главную особенность, которая не типична для диффузионных процессов: с течением времени стабилизируется продвижение фронта прореагировавшего вещества по поверхности подложки. В главе также приводится подробное описание других свойств поверхностной реакционной диффузии.

Происходящий в ходе изучаемого явления процесс массопереноса подобен транспорту веществ в поликристаллических материалах. В связи с этим в данной главе рассмотрена классическая модель Фишера. Также приведен краткий обзор подходов к теоретическому описанию зернограничной диффузии, которые были использованы другими исследователями. Показано, что результаты этих моделей не предполагают остановки роста поверхностного слоя прореагировавшего вещества.

В последней части главы были рассмотрены работы [8, 9], в которых предпринимались попытки описать ключевые особенности поверхностной реакционной диффузии. Показано, что несмотря на существующие модели ПРД, продолжает существовать ряд нерассмотренных вопросов. Во-первых, при описании кинетики химической реакции с помощью подвижного фронта не

принималась во внимание геометрия образцов, участвующих в экспериментальном исследовании: не учитывалась ни их цилиндрическая форма, ни их взаимное расположение друг относительно друга. Во-вторых, не вполне ясна значимость фактора возгонки (испарения в окружающую среду), то есть, является ли сублимация диффузанта лимитирующим процессом. В-третьих, большинство химических реакции являются обратимыми, протекающими одновременно в двух противоположных направлениях. В тоже время ни в одном из исследований по теоретическому описанию поверхностной реакционной диффузии данное обстоятельство не стало предметом детального изучения. В-четвёртых, во многих работах по исследованию поверхностной реакционной диффузии отбрасываются слагаемые, описывающие изменение концентрации с течением времени, другими словами, получают квазистационарное решение. Этот подход достаточно хорошо обоснован в применении к зернограничной диффузии. Метод поиска квазистационарного решения зачастую использовался для получения аналитических зависимостей и для моделей поверхностной реакционной диффузии. Однако применительно к ПРД требуется дополнительный анализ обоснованности такого подхода. В связи с этим в главе формулируются задачи диссертационного исследования.

## Глава 2. Аналитическое решение модели поверхностной реакционной диффузии

В настоящей главе представлена математическая модель поверхностной реакционной диффузии, в которой предполагается, что основной причиной остановки роста прореагировавшего слоя является перераспределение потоков вещества диффузанта на поверхности и внутри подложки. Также в главе обосновывается тот факт, что постановка задачи является изотермической.

При описании ПРД используются следующие обозначения:  $\bar{u}(t, x)$  – концентрация диффузанта на поверхности подложки,  $\bar{w}(t, x, y)$  – внутри неё,  $\Sigma(t, x)$  – глубина фронта реакции,  $D_1$  и  $D_2$  – коэффициенты диффузии реагента по поверхности подложки и в её объеме,  $u_0$  – начальная концентрация,  $\delta$  – высота приповерхностного слоя, в котором идет процесс диффузии,  $h$  – константа скорости химической реакции,  $\varphi$  – концентрация продукта реакции в подложке. Для анализа моделей использовались следующие безразмерные переменные и функции:

$$\tau = \frac{t}{t_0}, \xi = \frac{x}{\sqrt{D_1 t_0}}, \eta = \frac{h}{D_2} y, t_0 = \frac{D_2 \varphi}{h^2 u_0}$$

$$u(\tau, \xi) = \frac{\bar{u}(t, x)}{u_0}, w(\tau, \eta) = \frac{\bar{w}(t, y)}{u_0}, S(\tau, \xi) = \frac{h}{D_2} \Sigma(t, x).$$

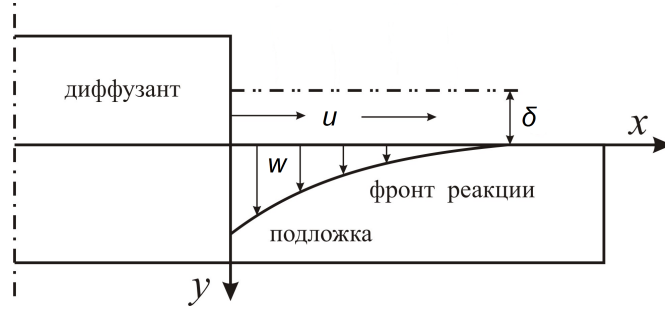


Рис. 1: Схема диффузионных потоков, декартова геометрия.

Концентрация диффузанта на поверхности подложки  $u(\tau, \xi)$  изменяется вследствие переноса вещества диффузионным потоком по поверхности и оттока внутрь подложки. Из уравнения баланса вещества, учитывая направление осей координат (рис. 1), получим уравнение

$$u'_\tau = u''_{\xi\xi} + Pw'_\eta(\eta = 0), \quad \xi > 0, \quad \tau > 0. \quad (1)$$

$$u(0, \xi) = 0, \quad u(\tau, 0) = 1, \quad (2)$$

Константа скорости химического взаимодействия, которая происходит внутри подложки, достаточно велика. Это позволяет говорить о том, что реакционное взаимодействие сосредоточивается в узкой полосе – фронте реакции. Ввиду того, что формирующийся слой прореагировавшего вещества достаточно тонкий, переносом вещества вдоль оси  $Ox$  можно пренебречь, тогда его продвижение может быть описано классическим уравнением диффузии

$$w'_\tau = w''_{\eta\eta}, \quad \xi \geq 0, \quad 0 < \eta < S, \quad \tau > 0. \quad (3)$$

На свободной границе  $S(\tau, \xi)$  между веществами происходит химическая реакция первого порядка, потому можно записать второе граничное условие для (3) и уравнение движения самой границы

$$w(0, \xi, \eta) = 0, \quad w(\tau, \xi, 0) = u(\tau, \xi). \quad (4)$$

$$w'_\eta(\eta = S) = w(\eta = S), \quad (5)$$

$$S'_\tau = w(\eta = S), \quad S(0, \xi) = 0, \quad (6)$$

где  $P = FD_2/h\delta$ ,  $F = \varphi/u_0$  – взаимосвязанные параметры модели. Искомая величина длины поверхностного слоя  $l_s(\tau)$  – та точка, в которой толщина прореагировавшего слоя близка к нулю:

$$S(\tau, l_s(\tau)) = \varepsilon, \quad \varepsilon \ll 1. \quad (7)$$

Система параболических уравнений, граничных и начальных условий (1)-(6) описывает поверхностную диффузию с происходящей на фронте реакции. Система (1)-(6) осложнена наличием неизвестной подвижной границы, закон движения которой также требуется определить.



Метод дифференциальных рядов и оценки характерных времен процессов поверхностной реакционной диффузии, которые приведены в диссертации, позволили заключить, что профиль распределения концентрации в задаче (1)-(6) близок к линейному

$$w(\tau, \xi, \eta) = u(\tau, \xi) \left[ 1 - \frac{\eta}{1 + S(\tau, \xi)} \right]. \quad (8)$$

Благодаря этому, исходная модель свелась к следующей задаче

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} - P \frac{u}{1 + S}, & u(0, \xi) = 0, \quad u(\tau, 0) = 1, \\ \frac{\partial S}{\partial \tau} = \frac{u}{1 + S}, & S(0, \xi) = 0. \end{cases} \quad (9)$$

Выражения как для концентрации вещества на поверхности  $u$ , так и для глубины фронта реакции  $S$  были найдены в виде неявной зависимости от координат.

Предложен способ уточнения полученных соотношений с помощью решения системы (9) в виде формального асимптотического ряда (10), который основан на методе пограничных функций.

$$S(\tau, z) = v_0(\tau, z) + \frac{1}{P}v_1(\tau, z) + \frac{1}{P^2}v_2(\tau, z) + \dots, \quad (10)$$

где  $z = \sqrt{P}\xi$ . Анализ результатов позволяет сделать вывод о том, что выбранный метод решения качественно верно передает особенности модели (1)-(6) и изучаемого явления: распределение диффузанта на поверхности подложки и внутри неё, профиль глубины фронта реакции, влияние интенсивности оттока реагента с поверхности вглубь подложки. На рис. 2 представлены характерные результаты.

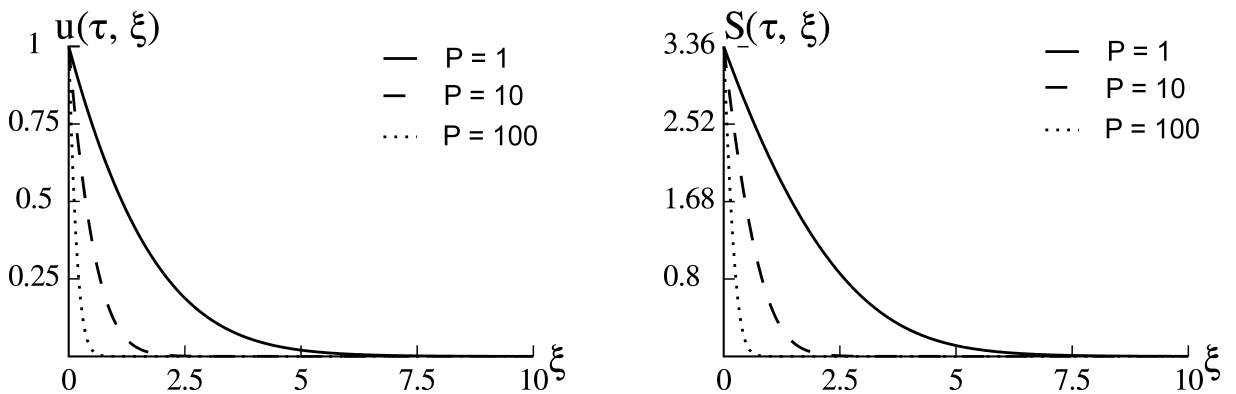


Рис. 2: Пространственное распределение концентрации диффузанта на поверхности  $u$  (слева) и фронта реакции  $S$  (справа) при различных значениях параметра оттока  $P$ .

Однако, остановки роста поверхностного слоя при учёте лишь перераспределения потоков вещества диффузанта не происходит. Выявленные с помощью асимптотических методов особенности поведения решения системы (1)-(6), полученные аналитические приближения и их свойства, как, например, линейность функции концентрации внутри подложки, являются тестом для численных методов, которые применимы для более сложных систем.

### Глава 3. Численное решение модели поверхностной реакционной диффузии

Глава посвящена построению и изучению численного решения модели (1)-(7). Главная цель – описание разработанных автором численных методов, которые использованы для анализа моделей поверхностной реакционной диффузии на примере системы (1)-(7). Её численное решение осложнено тем, что, во-первых, уравнение (1) определено на полупрямой, а во-вторых, (3)-(6) – задача параболического типа с неизвестной подвижной границей.

Указанные трудности удалось преодолеть благодаря переводу области определения системы (1)-(6) в единичный квадрат, с помощью преобразований:  $\bar{x} = 1/(1 + \xi)$ ,  $\eta = \bar{y} S(\tau, \xi)$ , где  $\bar{x}, \bar{y}$  – новые переменные.

Данный шаг позволил воспользоваться конечно-разностным методом и свести исходную задачу к системе нелинейных алгебраических уравнений, решение которой было получено с помощью двухэтапной итерационной процедуры.

Пусть  $u_{ki}$ ,  $w_{kij}$ ,  $S_{ki}$  – значения искомых функций в узлах сетки  $\omega = \{\bar{x}_i = ih_1; i = 0, 1..N; N = 1/h_1\} \times \{\bar{y}_j = jh_2; j = 0, 1..M; M = 1/h_2\} \times \{t_k = k\lambda; k = 0, 1..L; L = T/\lambda\}$ , тогда получившаяся разностная задача связана с решением на каждом новом временном слое  $t = t_k$  нелинейной системы алгебраических уравнений относительно неизвестных  $w_{k,i,j}$ . Приведем способ итерационного решения.

$$\begin{aligned} \frac{u_{ki}^{(s)} - u_{k-1,i}}{\lambda} &= \bar{x}_i^4 \frac{u_{k,i+1}^{(s)} - 2u_{ki}^{(s)} + u_{k,i-1}^{(s)}}{h_1^2} + \\ &+ \bar{x}^3 \frac{u_{k,i+1}^{(s)} - u_{k,i-1}^{(s)}}{h_1} + \frac{P}{S_{ki}^{(s-1)}} \cdot \frac{w_{ki,1}^{(s-1)} - w_{ki,0}^{(s-1)}}{h_2}, \quad i = 1..N-1, \end{aligned} \quad (11)$$

$$u_{0i}^{(s)} = 0, i = 0..N, \quad u_{k0}^{(s)} = 0, \quad u_{kN}^{(s)} = 1. \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \left( w_{kij}^{(s)} - w_{k-1,i,j} \right) \frac{(S_{ki}^2)^{(s)}}{\lambda} &= \frac{F}{h_2^2} \left( w_{ki,j+1}^{(s)} - 2w_{kij}^{(s)} + w_{ki,j-1}^{(s)} \right) + \\ &+ \bar{y}_j S_{ki}^{(s)} w_{kiM}^{(s)} \frac{w_{ki,j+1}^{(s)} - w_{ki,j-1}^{(s)}}{2h_2}, \quad j = 1..M-1 \end{aligned} \quad (13)$$

$$w_{0,ij}^{(s)} = 0, \quad i = 0..N, \quad j = 0..M \quad (14)$$

$$w_{ki,0}^{(s)} = u_{ki}^{(s)}, \quad (15)$$

$$h_2 S_{ki}^{(s)} w_{ki,M}^{(s)} + w_{ki,M}^{(s)} - w_{ki,M-1}^{(s)} = 0 \quad (16)$$

$$S_{ki}^{(s)} = S_{k-1,i} + \lambda w_{ki,M}^{(s)}, \quad (17)$$

$$S_{0i} = 0, \quad i = 0..N.$$

В формулах (11)-(17) верхний индекс  $s$  указывает на номер итерации. На первом этапе находится поверхностная концентрация диффузанта  $u_{ki}$ . Относительно неизвестных задача (11)-(12) представляет собой линейную систему с трехдиагональной матрицей, поэтому ее решение легко ищется с помощью метода прогонки, также известный как алгоритм Томаса. На втором этапе решается нелинейная внутренняя задача для  $w$  (13)-(17), которая является дискретным аналогом после замены переменных уравнений (3)-(6). При поиске неизвестных в этом случае использовался метод Ньютона. Благодаря простой структуре матрицы Якоби и модифицированному методу трехдиагональной прогонки  $w$  и  $S$  находятся достаточно быстро.

Было показано, что при фиксированных значениях шагов по пространственным координатам  $h_1$ ,  $h_2$  и уменьшении шага по времени  $\lambda$  погрешность уменьшается. Но при уменьшении  $h_1$  и при фиксированных значениях  $\lambda$ ,  $h_2$  погрешность увеличивается. Подобное поведение позволяет говорить о существовании зон устойчивости и неустойчивости, а предложенный метод отнести к классу условно устойчивых. Главный результат расчетов по алгоритму

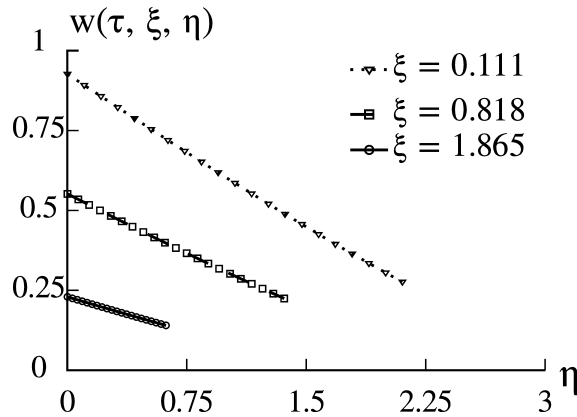


Рис. 3: Профиль концентрации диффузанта в глубине подложки, получаемый при численном решении системы (1)-(6) при  $P = 1$ ,  $F = 1$ ,  $h_1 = 0,001$ ;  $h_2 = 0,05$ ;  $\lambda = 0,05$ .

решения задачи (11)-(17) – профиль концентрации диффузанта внутри подложки близок к линейному (рис. 3). Это полностью согласуется с формулой (8), которая была найдена с помощью метода дифференциальных рядов в

главе 2. Данный результат получается при численном решении во всем указанном ранее диапазоне изменения параметров.

Другая часть главы посвящена численному решению «упрощенной» модели поверхностной реакционной диффузии (9)-(8), то есть в данной главе предложен численно-аналитический метод решения системы параболических уравнений (1)-(6), учитывающий оценки характерных (релаксационных) времен процессов поверхностной реакционной диффузии:

$$\begin{cases} \frac{u_{k,i}^{(s)} - u_{k-1,i}}{\lambda} = \frac{x_i^4}{h_1^2} \left( u_{k,i+1}^{(s)} - 2u_{k,i}^{(s)} + u_{k,i-1}^{(s)} \right) + \frac{x_i^3}{h_1} \left( u_{k,i+1}^{(s)} - u_{k,i-1}^{(s)} \right) - \\ - P \frac{u_{k,i}^{(s-1)}}{1 + S_{k,i}^{(s-1)}}, \quad u_{0,i} = 0, \quad u_{k,0} = 0, \quad u_{k,N} = 1, \\ \frac{S_{k,i}^{(s)} - S_{k-1,i}}{\lambda} = \frac{u_{k,i}^{(s-1)}}{1 + S_{k,i}^{(s-1)}}, \quad S_{0,i} = 0, \end{cases} \quad (18)$$

где верхний индекс  $s$  указывает на номер итерации. Данный метод обладает тем преимуществом, что для него удалось найти условия сходимости применяемых итерационных процедур. Пусть  $U = (u_{k,0} \dots u_{k,N}, S_{k,0} \dots S_{k,N})^t$  – вектор неизвестных на временном слое с номером  $k$  ( $t$  – знак транспонирования). Тогда дискретный вариант системы (9) относительно неизвестных  $U$  можно записать в виде  $AU = \Phi(U)$ , а итерационный процесс (18) в матричной форме записать следующим образом:

$$AU^{(s)} = \Phi(U^{(s-1)}). \quad (19)$$

В настоящей главе показывается, что справедливо следующее:

**Утверждение.** Пусть  $\Psi$  удовлетворяет условию Липшица, то есть  $\|\Psi(X) - \Psi(Y)\| \leq Q \|X - Y\|$ . Если  $0 < Q < 1$ , то итерационный процесс  $AU^{(s)} = \Psi(U^{(s-1)})$  сходится к решению  $U^*$  системы  $AU = \Psi(U)$ .

Уточнены условия сходимости итерационной процедуры на каждом шаге по времени:

**Следствие.** Пусть для  $(\tau, \xi) \in [0, T] \times [0, \infty)$  справедлива оценка  $|S(\tau, \xi)| \leq -1 + \sqrt{1 + 2T}$ ,  $|u(\tau, \xi)| \leq 1$ , тогда итерационный процесс (19) сходится к решению  $U^*$  системы  $AU = \Phi(U)$ , если  $\lambda < \min(1/2P, 1/2)$ .

Показано, что оценки концентрации диффузанта на поверхности  $u$  и глубины фронта реакции  $S$ , указанные в предыдущем следствии, выполняются.

Результаты расчетов, полученных с помощью описанных в главе двух численных методов, полностью совпадают.

Основной вывод заключается в том, что модель (1)-(6), в которой учитывается лишь перераспределение потоков вещества, не позволяет получить стабилизацию роста длины поверхностного слоя продукта реакции. Результаты и численного, и аналитического решений указывают на существование медленного роста (порядка  $\sqrt[4]{\tau}$ ), поэтому необходимо учесть иные факторы.

#### Глава 4. Модифицированные модели

Задачей настоящей главы являлось выявление степени влияния на процесс поверхностной реакционной диффузии таких факторов как геометрия образцов, обратимость химической реакции и возгонка диффузанта.

Эта глава содержит описание математических моделей ПРД для радиальной и продольной геометрии (рис. 4 и 5).

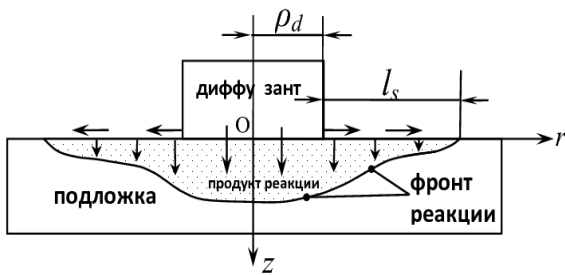


Рис. 4: Распределение диффузионных потоков в случае радиальной геометрии.

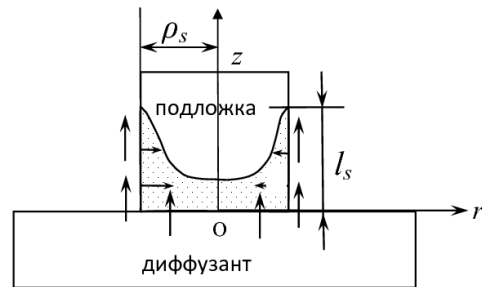


Рис. 5: Распределение диффузионных потоков в случае продольной геометрии.

Отличия от уже рассмотренной модели (1)-(6) состоят в том, что для учета фактора геометрии на соответствующих местах используется оператор Лапласа в цилиндрических координатах, а не в декартовых. В обоих случаях удалось получить аналитическое и численные решения с помощью методов, построенных в главах 2 и 3. Анализ результатов показал, что модели качественно верно передают монотонность убывания, а также выпуклость профилей концентрации  $u$  и толщины прореагировавшего слоя  $S$ . Численное решение систем, описывающих поверхностную реакционную диффузию в этом случае, свидетельствует о том, что в обоих случаях для профиля распределения концентрации внутри подложки  $w$  справедливо соотношение  $\Delta w \approx 0$ , где  $\Delta$  - оператор Лапласа. Сравнение показало, что при определенных соотношениях радиусов подложки и диффузанта кривая длины поверхностного слоя  $l_s$  для продольной геометрии лежит выше, чем соответствующая кривая для радиальной. Подобное поведение согласуется с экспериментально наблюдаемым (рис. 6).

Другая часть главы посвящена влиянию фактора возгонки диффузанта в окружающее пространство с открытой поверхности подложки и соответствующей модели поверхностной реакционной диффузии. Отличие от системы

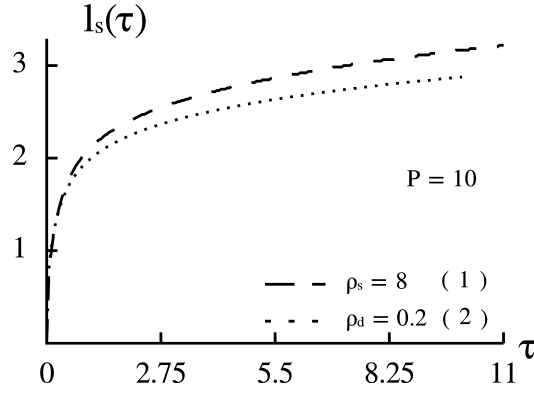


Рис. 6: Сравнение длин поверхностного слоя для разных геометрий. Кривая 1 – длина поверхностного слоя для продольной геометрии; кривая 2 – радиальная геометрия;  $\rho_d$ ,  $\rho_s$  – безразмерные радиусы «таблеток» диффузанта и подложки.

(1)-(6) будет проявляться лишь в первом уравнении наличием третьего слагаемого:

$$u'_t = u''_{\xi\xi} + P w'_\eta|_{\eta=0} - \beta u, \quad (20)$$

где  $\beta$  – безразмерный коэффициент испарения в окружающую среду. Благодаря методу дифференциальных рядов было получено аналитическое приближение. На рис. 7 показана найденная длина поверхностного слоя. Важным результатом является то, что удалось получить логарифмический закон роста слоя продукта реакции, то есть  $l_s \sim \ln(\tau)$ . Численное решение модели с испарением полностью подтверждает данный результат. Логарифмический закон роста – это наиболее медленная зависимость среди всех ранее полученных, и она лучше описывает экспериментальные результаты. Тем не менее, этот результат не предсказывает стабилизации  $l_s$  с течением времени.

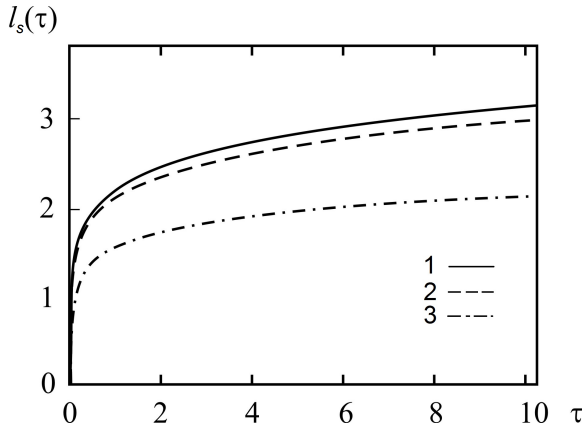


Рис. 7: Изменение длины поверхностного слоя при различных значениях коэффициента испарения  $\beta$ . Кривая 1 –  $\beta = 0$ , 1; кривая 2 –  $\beta = 1$ ; кривая 3 –  $\beta = 10$ . Другие параметры модели:  $P = 10$ ,  $F = 1$ .

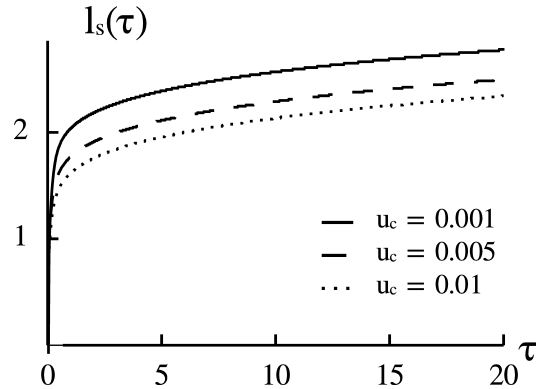


Рис. 8: Длина поверхностного слоя прореагировавшего вещества  $l_s(\tau)$  при  $P = 20$ ,  $F = 1$  и различных значениях параметра  $u_c$ . Численное решение.

Как известно большинство химических реакций являются обратимыми,

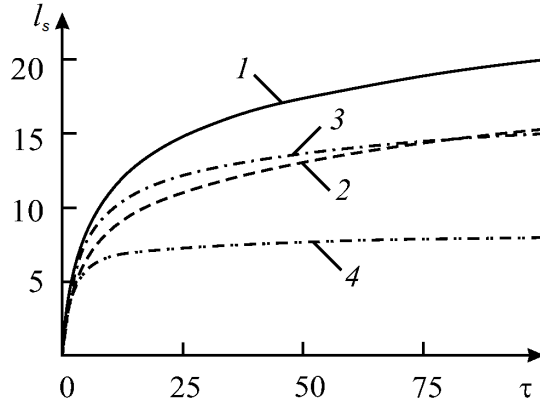


Рис. 9: Кривая 1 – модель без обратимости реакции и без испарения; кривая 2 – модель с испарением; кривая 3 – модель с обратимостью реакции; кривая 4 – обобщенная модель поверхностной реакционной диффузии. Параметры моделей:  $P = 1$ ;  $\beta = 0,2$ ;  $u_c = 0,01$ .

протекающие одновременно в двух противоположных направлениях, поэтому в этой главе представлена модель, учитывающая обратимость химического взаимодействия. Под обратимостью реакции здесь понимается следующее: существует концентрация химического равновесия диффузанта  $\bar{u}_c$ . Ее смысл заключается в том, что химическое взаимодействие происходит, когда концентрация диффузанта больше порогового значения  $\bar{w}(t, x, y) > \bar{u}_c$ . И наоборот, если концентрация диффузанта меньше  $\bar{u}_c$ , то реакция протекает в противоположном направлении. Пусть  $u_c = \bar{u}_c/u_0$  – безразмерная концентрация химического равновесия, тогда модель поверхностной реакционной диффузии выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} u'_t &= u''_{\xi\xi} + P w'_\eta|_{\eta=0}, \\ u|_{\xi=0} &= 1, u|_{\tau=0} = 0, \\ w'_t &= F w''_{\eta\eta}, \quad 0 < \eta < S, \\ w|_{t=0} &= 0, \quad w|_{\eta=0} = u, \quad w'_\eta + (w - u_c)H(w - u_c)|_{\eta=S} = 0, \\ S'_t &= (w - u_c)H(w - u_c)|_{\eta=S}, \quad S(0, \xi) = 0. \end{aligned}$$

Она была решена численно с помощью методов главы 3, а результаты приведены на рис. 8. Обнаружено, что даже при малом значении  $u_c$ , но достаточно большой величине параметра  $P$  скорость роста длины поверхностного слоя падает более чем в 30 раз. Это позволяет говорить о возможности квазистационарного состояния системы (рис. 9).

В конце главы представлена обобщенная модель поверхностной реакционной диффузии и рассмотрено влияние совокупности рассмотренных ранее факторов. Результат численного решения говорит о резком замедлении распространения реакционного слоя, практически до полной остановки. Обобщенная модель допускает принципиальную возможность достижения длиной

поверхностного слоя стационарного состояния и качественно верно передает основную экспериментально наблюдаемую особенность.

## Глава 5. Программный комплекс по исследованию поверхностной диффузии

Цель главы – описание возможностей и внутренней структуры комплекса программ. Он был создан для изучения систем параболических уравнений, заданных на меняющихся с течением времени областях, которые моделируют процесс поверхностной реакционной диффузии.

В представленном комплексе реализованы разработанные в предыдущих главах алгоритмы численного решения, а также аналитические зависимости для искомых величин  $u$ ,  $S$  и  $w$ .

В данной главе рассказано о графическом интерфейсе пользователя и о методах работы с программным комплексом.

Программный комплекс написан на языке программирования C++. Оптимизация программного кода позволила достаточно быстро получать результат даже в случае мелких шагов разбиения, используемых в численных методах. Скорость расчетов в созданном комплексе значительно превышает соответствующие показатели распространенных пакетов математических программ.

Логически комплекс спроектирован с использованием методики «модель-представление-контроллер». Данный подход позволяет разбить классы программы на три функциональные группы, каждая из которых может быть расширена и дополнена.

Результаты, которые представлены в настоящей диссертации, получены с помощью описанного в данной главе комплекса программ.

### Основные результаты и выводы

Диссертационная работа посвящена развитию и анализу математических моделей, описывающих свойства поверхностной реакционной диффузии. Впервые построены модели, в которых принимались во внимание влияние на процесс факторы геометрии реагентов, обратимости химического взаимодействия, возгонки диффузанта при условии реакции фронтального типа. Рассматриваемые в диссертации математические модели относятся к системам типа реакция-диффузия. Отличительная особенность моделей: в систему входит многомерная задача Стефана.

Развиты методы построения приближенного аналитического решения, которые позволили выявить асимптотический порядок роста длины поверхностного слоя продукта реакции.



Для исследования свойств построенных моделей были разработаны численные методы решения, которые позволяют производить расчеты для широкого диапазона изменения параметров модели. Протестирована их сходимость. Для одного из применяемых методов, были найдены условия сходимости используемых итерационных процедур. Результаты, полученные с помощью аналитических и численных методов, хорошо согласуются друг с другом.

Создан комплекс программ, в котором реализованы построенные в работе методы решения рассматриваемых систем параболических уравнений. Он позволяет сравнивать результаты расчетов для всех описанных в диссертации моделей и анализировать влияние воздействующих на процесс факторов.

Причиной наблюдаемого прекращения роста длины поверхностного слоя прореагировавшего вещества не может являться возгонка диффузанта. Наиболее близкий к экспериментальным данным результат предполагает математическая модель поверхностной реакционной диффузии, которая учитывает одновременное влияние перераспределение потоков диффузанта, его возгонки и обратимости химического взаимодействия.

### СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

Статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. Зверев В.С. Математическое моделирование поверхностной диффузии с фронтальной химической реакцией при разных геометриях расположения реагентов// Вестник Башкирского университета, 2008, Т. 13. N3(I) С. 830-835.
2. Зверев В.С. Моделирование поверхностной реакционной диффузии и численное решение// Математическое моделирование, 2010, Т. 22, № 7, С. 82-92.
3. Зверев В.С., Пермикин Д.В Поверхностная реакционная диффузия возгоняющихся веществ// Журнал «Вычислительная механика сплошных сред», г. Пермь, т. 5, №1, 2012, С. 100-107.
4. D. V. Permikin, V. S. Zverev Mathematical model of surface reaction diffusion in the presence of front chemical reaction// International Journal of Heat and Mass Transfer 57 (2013) pp. 215-221.

### Свидетельство о регистрации программы

1. Зверев В.С. Программа для ЭВМ SRDResearchTool// Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2012613680 от 19.04.2012.

## Другие публикации

1. Зверев В.С. Математическое моделирование поверхностной диффузии с фронтальной химической реакцией при разных геометриях расположения реагентов// Тезисы докладов Всероссийской конференции по математической и квантовой химии, Уфа: РИЦ БашГУ, 2008 г., С. 129-130.
2. Зверев В.С. Исследование модели поверхностной диффузии с фронтальной, объемной химической реакцией// Труды 40-ой Региональной молодежной конференции «Проблемы теоретической и прикладной математики», г. Екатеринбург, УрО РАН, 2009, С. 137-141.
3. Зверев В.С. Численное решение модели поверхностной диффузии с фронтальным взаимодействием веществ// Тезисы докладов Всероссийской конференции молодых ученых «Неравновесные процессы в сплошных средах», г. Пермь, 2009, С. 44.
4. Зверев В.С., Иванов А.О. Численное решение модели поверхностной реакционной диффузии методом конечных разностей// «Проблемы теоретической и прикладной математики» Тезисы докладов 41-й Всероссийской молодежной конференции, г. Екатеринбург: УрО РАН, 2010, С. 255-260.
5. Зверев В.С. Моделирование поверхностной реакционной диффузии для продольной геометрии и конечно-разностное решение// Труды седьмой Всероссийской научной конференции с международным участием «Математическое моделирование и краевые задачи», г. Самара, 2010, С. 96-99.
6. Зверев В.С., Иванов А.О. Моделирование и численное решение поверхностной диффузии с фронтальной взаимодействии веществ при условии испарения// Тезисы докладов Всероссийской конференции молодых ученых «Неравновесные процессы в сплошных средах», г. Пермь, 2010, С. 28.
7. Зверев В.С. Анализ модели поверхностной диффузии с фронтальным взаимодействием веществ// Современные проблемы математики: Тезисы 42-й Всероссийской молодежной школы-конференции, Екатеринбург: УрО РАН, 2011 г., С. 83-86.
8. Пермикин Д.В., Зверев В.С. Поверхностная реакционная диффузия с испарением//Материалы XIX международной научно-технической конференции «Прикладные задачи математики и механики», 12-16 сентября 2011 г., Украина, Севастополь: СевНТУ, - 2011. С. 109-113.
9. Зверев В.С. Аналитико-численное решение системы параболических уравнений с подвижной границей// Материалы XIX международной научно-технической конференции «Прикладные задачи математики и механики», 12-16 сентября 2011г., Украина, Севастополь: СевНТУ, - 2011. - С. 113-116.
10. Зверев В.С., Иванов А.О. Численное исследование модели поверхностной реакционной диффузии при учете обратимости химического взаимодействия// Современные проблемы математики: Тезисы международной (43-й Всероссийской) молодежной школы-конференции, г. Екатеринбург: УрО РАН, 2012 г., С. 357-360.

## Список литературы

- [1] Hari Singh Halwa (Ed.) Handbook of Thin Films, Five-Volume Set. Volume 1 – Academic Press, USA, 2002. – P. 634.
- [2] Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques / [edited] by Krishna Seshan. – 2nd edition. - Noyes Publications, 2002. – P. 629
- [3] Neiman A.Ya. Cooperative transport in oxides: diffusion and migration processes involving Mo (VI), W (VI), V (V) and Nb (V) // Solid State Ionics. – 1996. – V. 83, N. 3-4. – pp. 263-273.
- [4] Нейман А. Я., Гусева А. Ф. Новые данные о механизме массопереноса при твердофазных реакциях. II Поверхностные и электроповерхностные явления// Кинетика и катализ. – 1999. - Т. 40, № 1. – С. 38-49.
- [5] Neyman A., Guseva A., Trifonova M. Surface reaction diffusion during formation of molybdates and tungstates.//Solid State Ionics. – 2001. - Vol. 141-142. – pp. 321-329.
- [6] Нейман А. Я. Электроповерхностные явления в твердофазных системах// Журнал физической химии. – 2001. – Т. 75, № 12. – С. 2119.
- [7] Guseva A., Neyman A., Trifonova M., Konisheva E., Gorbunova E. The interface transport of  $V_2O_5$  and  $WO_3$  into  $CaMo(W)O_4$  simulated by an electric field//Surface Science. – 2002. – Vol. 507-510, – pp. 140-145.
- [8] Yelfimov Yu.A., Ivanov A.O. A Mathematical Model of Surface-Reaction Diffusion// International Journal of Fluid Mechanics Research – 1999 – Vol.26, №5, – pp. 312-319.
- [9] Пермикин Д.В., Иванов А.О. Математическое моделирование поверхностной реакционной диффузии. Постановка задачи // Математическое моделирование в естественных науках: Тез. док. 14-ой Всерос. shk.-конф. мол. уч. Пермь: ПермГТУ, – 2005. – С. 57.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (№07-01-96091-р\_урал\_a, №10-01-96045\_р\_урал\_a), Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы.

Подписано в печать . Формат 60x84/16.

Бумага офсетная. Усл. печ.л. 1,5.

Тираж 100 экз. Заказ N .

Отпечатано в типографии ИПЦ «Издательство УрФУ».

620000, г. Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.